

**RUBBER COMPOSITE MATERIAL REINFORCED BY METAL****Publication number:** JP57197155 (A)**Publication date:** 1982-12-03**Inventor(s):** FURANKU ESU MAKISHII; SAIETSUDO KAUYA  
MAUDOTSUDO**Applicant(s):** GOODYEAR TIRE & RUBBER**Classification:**

**- international:** C08K3/00; B29C55/00; B29C70/00; B32B15/04; B32B15/06;  
B32B25/04; C08F291/00; C08J5/04; C08J5/10; C08K3/38;  
C08K5/00; C08K5/10; C08K5/20; C08K5/52; C08K5/55;  
C08L1/00; C08L7/00; C08L21/00; C08L23/00; C08L27/00;  
C08L33/00; C08L33/02; C08L67/00; C08L77/00; C08L101/00;  
B29C55/00; B29C70/00; B32B15/04; B32B15/06; B32B25/00;  
C08F291/00; C08J5/04; C08K3/00; C08K5/00; C08L1/00;  
C08L7/00; C08L21/00; C08L23/00; C08L27/00; C08L33/00;  
C08L67/00; C08L77/00; C08L101/00; (IPC1-7): B29H9/02;  
B32B15/06; B32B25/04; C08F291/02; C08K3/38; C08L21/00

**- European:** C08J5/10; C08K3/38; C08K5/00P2; C08K5/10; C08K5/20;  
C08K5/52; C08K5/55

**Application number:** JP19820077607 19820511**Priority number(s):** US19810262164 19810511**Also published as:**

- EP0065476 (A1)
- EP0065476 (B1)
- ZA8202874 (A)
- US4569382 (A)
- MY73586 (A)

[more >>](#)Abstract not available for **JP 57197155 (A)**

---

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開  
⑫ 公開特許公報 (A) 昭57-197155

⑤Int. Cl.<sup>3</sup> 識別記号 序内整理番号 ④公開 昭和57年(1982)12月3日  
B 32 B 15/06 6766-4 F  
B 29 H 9/02 8117-4 F 発明の数 3  
B 32 B 25/04 6122-4 F 審査請求 未請求  
C 08 F 291/02 7167-4 J  
C 08 K 3/38  
C 08 L 21/00 6516-4 J (全 6 頁)

## ⑤金属補強されたゴム複合材

74

② 特願 昭57-77607

アメリカ合衆国44313オハイオ州アクロン・クリフサイド・ドライブ573

㉙出願 昭57(1982)5月11日

⑦出願人ザ・グッドイヤー・タイヤ・アンド・ラバー・カンパニー

優先權主張 ③1981年5月11日③米國(US)  
③262164

②登場者 フランシス・エス・マキシム

アメリカ合衆国44316オハイオ  
州アクロン・イースト・マーケ  
ット・ストリート1144

アメリカ合衆国44685オハイオ  
州ユニオンタウン・シユールプ  
ルツク・ドライブ3057

◎代理人 史理士 范林忠

②登 明 者 サイエツド・カウヤ・マウドツ

明 番 書

## 1. 発明の名称

## 金属補強されたゴム複合材

## 2. 特許請求の範囲

(1) 酸化亜鉛とカーボンプラツク、選択的に及び  
／又は鉱物性充填材と加硫促進剤と脂肪酸及び  
／又は脂肪酸金属塩とを含有するゴム組成物と、  
金属、有機及び無機質線条の中から選ばれた少  
くとも 1 種の線条又は選択により、集合してコ  
ードにした複数の線条より成る補強材との複合  
材であつて、前記ゴム組成物が

A)(i) 元素周期律表の IA, II A, II B, IV A, IV B 及び VII 族の中から選ばれた金属と

の中から選ばれた酸との  
化合物である少くとも 1 種の 硼酸塩を約 0.1  
ないし約 1.0 phr 含有し、且つ

B) りん酸トリアリル、亜りん酸トリアリル、  
トリメリット酸トリアリル、フタル酸ジアリル、  
イソフタル酸ジアリル、エチレングリコ

一ルジメタクリレート、トリメチロールブロ  
パントリメタクリレート、ジビニルベンゼン、  
アジピン酸ジアリル、N,N'-ジアリルメラ  
ミン、マロン酸ジアリル、セバシン酸ジアリ  
ル、スペリン酸ジアリル、己二酸ジアリル、  
テレフタル酸ジアリル、硼酸トリアリル、N,  
N',N''-トリアリルくえん酸トリアミド、N,  
N'-ジアリルアクリルアミド、アゼライン酸  
ジアリル、アジピン酸ジアリル、クロレンド  
酸ジアリル、ジグリコール酸ジアリル、炭酸  
ジアリルジグリコール、ドデカジ酸ジアリル、  
フマル酸ジアリル、グルタル酸ジアリル、マ  
レイン酸ジアリル及び蘿蔔酸ジアリルの中から  
選ばれた、少くとも2個の $-CH=CH_2$  基を含  
有する少くとも1種の架橋性の単量体を約  
0.2ないし約5 phr 含有することを特徴とす  
る複合材。

(2) 前記ゴム組成物が前記補強材と共に硫黄加硫される特許請求の範囲第1項記載の複合材。

(3) 前記補強材が主として黄銅及び／又は亜鉛か

ら成る微視的に多孔質の被覆を有する鋼線条である特許請求の範囲第2項記載の複合材。

(4) 前記A) (i) の金属がナトリウム、カリウム、リチウム、バリウム、カルシウム又は亜鉛の中から選ばれる特許請求の範囲第2項記載の複合材。

(5) 前記A) の硼酸塩が、硼酸亜鉛、メタ硼酸ソーダ、の少くとも1から選ばれ、前記B) の単量体がりん酸トリアリルとフタル酸ジアリルの少くとも1から選ばれる特許請求の範囲第2項記載の複合材。

(6) 前記鋼線条がその外側にめつきされたジルコニウムセリウム、ランタン、ニッケル、コバルト、すゞ、チタン、亜鉛、銅、黄銅及び青銅の中から選ばれた少くとも1種の金属の薄くて実際上单分子状かつ微孔性の被膜を有する特許請求の範囲第1項記載の複合材。

(7) 前記鋼線条が黄銅被覆され更にその外側に亜鉛被覆される特許請求の範囲第2項記載の複合材。

(8) 前記鋼が炭素鋼であり且つ前記黄銅の主要成分为アルファ黄銅である特許請求の範囲第6項又は第7項記載の複合材。

(9) 前記鋼線条がベンゾトリアゾールから成る保護用外被膜を有する特許請求の範囲第6項又は第7項記載の複合材。

(10) 前記ゴムが天然ゴム、合成シス1,4-ポリイソブレン、ポリクロロブレン、サイクレンゴム、1,3-ブタジエンのゴム状重合体、ブタジエンのゴム状重合体、ブタジエン/ステレン共重合体、イソブレン/ステレン共重合体、エピクロロヒドリンのホモ及び共重合体、ブタジエン/アクリロニトリル共重合体、EPDMゴム、ブチルゴム、ハロブチルゴム、ノルボルネンゴム、チオコールゴム及びこれらの配合物の中から選ばれた少くとも1種である特許請求の範囲第1項第2項又は第3項の可れかに記載の複合材。

(11) 一般的に環形状であつて、踏み面と空間非伸展性ビード及び該ビードと踏み面とを連結する

側壁並びにこれらを支持するカーカスを有する一般構造から成り、前記カーカスが金属コードで補強され硫黄加硫された特許請求の範囲第1項記載のゴム複合材である空気式又は半空気式ゴムタイア。

(12) 前記コードが約2ないし約50本の金属めつき鋼線条集合から成り且つ前記線条が黄銅及び/又は亜鉛を主とした微視的多孔性の金属被膜を有する鋼線条から成る特許請求の範囲第11項記載のゴムタイア。

(13) 前記鋼線条がその外側にめつきされたジルコニウム、セリウム、ランタン、ニッケル、コバルト、すゞ、チタン、亜鉛、銅、青銅及び黄銅の中から選ばれた少くとも1種の金属の薄くて実際上单分子状かつ微孔性の被膜を有する特許請求の範囲第11項記載のタイア。

(14) 前記鋼線条が黄銅被覆され更にその外側に亜鉛被覆される特許請求の範囲第12項記載のタイア。

(15) 前記鋼が炭素鋼であり且つ前記黄銅の主要成

分为アルファ黄銅である特許請求の範囲第13又は第14項記載のタイア。

(16) 前記鋼線条がベンゾトリアゾールから成る保護用外被膜を有する特許請求の範囲第13項又は第14項記載のタイア。

(17) 前記ゴムが天然ゴム、合成シス1,4-ポリイソブレン、ポリクロロブレン、サイクレンゴム、1,3-ブタジエンのゴム状重合体、ブタジエン/ステレン共重合体、イソブレン/ステレン共重合体、エピクロロヒドリンホモ及び共重合体、ブタジエン/アクリロニトリル共重合体、EPDMゴム、ブチルゴム、ハロブチルゴム、ノルボルネンゴム、チオコールゴム及びこれらの配合物の中から選ばれた少くとも1種である特許請求の範囲第11項、第12項又は第13項の何れかに記載のタイア。

(18) 前記A) の硼酸塩が硼酸亜鉛及びメタ硼酸ソーダから選ばれた少くとも1種であり、前記B) の単量体がりん酸トリアリルとフタル酸ジアリルから選ばれた少くとも1種である特許請求の

範囲第11項、第12項又は第13項の何れかに記載のタイア。

⑨ 特許請求の範囲第1項、第2項又は第3項の何れかに記載の金属コードで補強され硫黄加硫されたゴム複合材で少くとも部分が構成されている工業用コンベアベルト、動力伝達ベルト、ホース等の中から選ばれた工業製品。

### 3.発明の詳細な説明

この発明はエラストマーと金属及び／又は有機或いは無機繊維との接着に関する。詳しく言うとこの発明はゴムとその補強材となるコード又は繊維状の針金線条又は集合線条との複合材に関する。さらにこの発明は硫黄加硫ゴムとその補強材となる少くとも1種の金属めつき鋼線からなるタイアコードとの複合材、特にかかる補強材を含有する空気式又は半空気式のゴムタイアに関する。さらにこの発明はかかる補強材を含有するゴム製工業用動力伝達ベルトやコンベアベルト及びゴムホースに関する。

ゴムと金属又は有機或いは無機繊維との接着は

永年に亘り多くの研究と実験のテーマになつてゐた。様々な解決法が提案されその成功の度合いは様々であつた。例えば集合針金線条の物理構造を様々な変えてゴムに対する物理的又は機械的接着を強化する方法が用いられてきた。針金線条の表面を様々な材料と方法で処理することによつてゴムとの接着を強化することも行なわれてきた。さらに集合針金線条又は有機繊維コードに対する接着を強化しようと努力してゴムと様々な材料とを混合することも行なわれた。

1つの手段として硼酸、オルト硼酸、硼酸鉛、硼酸ソーダ、硼酸コバルトがゴムと黄銅、青銅、鉄、アルミニウム及びチタンとの結合助剤として有用である旨の教示がある。例えば英國特許第1,338,930号を参照のこと。

かかるゴムと金属補強複合材はタイアや工業用ベルト及びホースとしてしばしば用いられているが、ゴムと線条補強材との接着を強化する方法については研究がなお続けられている。

本発明の目的は、酸化亜鉛とカーボン黒選択的

に及び／又 (optionally and/or) は鉱物充填材 (例えば粘土及び／又は沈でんシリカの如きもの) と加硫促進剤と脂肪酸及び／又はその金属塩 (例えばステアリン酸又はステアリン酸亜鉛のごときもの) とを含有するゴム組成物と、金属、有機及び無機線条のうちから選ばれた少くとも1種の線条好ましくは金属線条又は選択により集合してコード状にした複数の線条から成る複強材との複合材であつて、前記ゴム組成物が

A) (i) 元素周期律表の IA, IIA, IIB, IVA, IVA 及び VII 族の中から選ばれた金属と

(ii) 硼酸、オルト硼酸、メタ硼酸、ポリ硼酸の中から選ばれた酸との

化合物である少くとも1種の硼酸塩をゴム100重量部(phr)に対し約0.1ないし約1.0好ましくは約0.2ないし約1重量部含有しており、且つ

B) りん酸トリアリル、亜りん酸トリアリル、トリメリツト酸トリアリル、フタル酸ジアリル、イソフタル酸ジアリル、エチレングリコールジ

メタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ジビニルベンゼン、アジピン酸ジアリル、N, N'-ジアリルメラミン、マロン酸ジアリル、セバシン酸ジアリル、スペリン酸ジアリル、こはく酸ジアリル、テレフタル酸ジアリル、硼酸トリアリル、N, N', N''-トリアリルくえん酸トリアミド、N, N'-ジアリルアクリルアミド、アゼライン酸ジアリル、アジピン酸ジアリル、クロレンド酸ジアリル、ジグリコール酸ジアリル、炭酸ジアリルジグリコール、ドデカジ酸ジアリル、スマール酸ジアリル、グルタル酸ジアリル、マレイン酸ジアリル及び碁酸ジアリルの群から選ばれた少くとも2個の-CH=CH<sub>2</sub> 基を含有する少くとも1種の架橋可能な単量体を約0.2ないし約5好ましくは約0.2ないし2 phr 含有することを特徴とする前記複合材を提供することである。

本発明は又ゴム組成物が前記補強材と共に硫黄加硫される前記複合材にも関する。

A)の硼酸塩としては通常ナトリウム、カリウム、

リチウム、バリウム、亜鉛又はカルシウムの硼酸塩、オルソ硼酸塩、メタ硼酸塩、又はポリ硼酸塩が好ましい。A)とB)とを組合わすとA)の硼酸塩単独で使用する場合に比べて格別有利である事がわかつたが、これはゴムと金属コードの接着における両者の相乗作用の所為である事は明らかである。

金属線条が好ましいものの無機線条の例としてはガラスがありよく知られた有機線条の例はレーヨン、ポリエステル、ナイロン及びアラミドのものがある。

この発明の他の目的は、硫黄加硫ゴム組成物が金属、有機及び無機の中から選ばれた少くとも1種の線条好ましくは金属線条又は選択によつては集合されてコード状にした多数の線条を補強材として含有し、且つ前記金属線条が主として黄銅及び/又は亜鉛から成る極めて薄い金属被覆を持つた鋼線条で構成されているような複合材を提供することである。

かゝる金属被覆鋼線条はその上に例えばベンゾ

トリアゾール又は類似の化合物のような保護剤を薄く被覆することも選択により可能であると認められる。

この発明の更に別の目的は一般的に環形状で踏み面と空間非伸展性ビード及び該ビードと踏み面とを連結する側壁並びにこれらを支持するカーカスを有する一般的構造から成り、前記カーカスが一般的構造から成り、前記カーカスがこの発明による線条補強硫黄加硫ゴム複合材であるような空気式及び/又は半空気式ゴムタイアを提供することである。

この発明のさらに他の目的は工業用コンベアベルト、動力伝達ベルト、ホース及び車輪用緩衝材等の少くとも1種であつて、少くとも部分的にこの発明による線条補強硫黄加硫ゴム複合材で構成される工業製品を提供することである。

ゴムの配合には劣化防止剤、粘着付与樹脂好ましくは非反応性タイプ、練り促進剤、充填材及び/又は顔料及び加工助剤等の他の在来材料が使用できることがわかる。種々の鉱物充填材が使用

出来ると述べたが通常カーボンプラックが好ましい。

ゴムを配合し針金/ゴム複合材を製造するには配合材料を単純に混合して配合ゴムとし、これを通常織物タイプの布地状にした線条コードに、例えはカレンダー加工によつて張り付け、出来た複合材を生地のタイア、工業用ベルト、ホース構造に組み込み、単純な成形と圧力下の加硫により製品とする。一般にゴム/金属複合材は約50℃ないし約200℃の範囲の温度で加硫される。

この発明の実施には様々なゴムが使用できるが中でも不飽和タイプが好ましい。かゝる不飽和ゴムの代表例としては天然ゴム、合成シス1,4-ポリイソブレン、ポリクロロブレン、サイクレンゴム、1,3-ポリブタジエンのゴム状重合体、ブタジエン/ステレン共重合体、イソブレン/ステレン共重合体、エビクロロヒドリンのホモ及び共重合体、ブタジエン/アクリロニトリル共重合体、EPDMゴム、ブチルゴム、ハロブチルゴム、ノルボルネンゴム、チオコールゴム及びこれと少

量のプロツクSBS又はSIS(ステレン、ブタジエン及びイソブレン)共重合体との混合物が挙げられる。

この発明の実施に用いる針金コード自体は1本ないし50本以上の鋼線条を捻り合わすか集合してコードに構成される。それ故コードは本来単線条であつて良いがこれは稀なことと考えられ通常は少くとも4本の線条が好ましい。例えは空気式ゴムタイアの場合乗用車用タイアコードは3ないし6本の集合線条で、トラック用タイアコードは10ないし30本の集合線条で、そして巨大なブルドーザー用タイアコードは40ないし50本の集合線条で構成されるものである。

鋼線条自体が個別に遷移金属又はその合金で被覆或いはめつきされているのは一般に好ましい事であり、好ましくは多孔質で実用上单分子状になるものが良く、その代表例は黄銅、ジルコニウム、セリウム、ランタン、ニッケル、コバルト、スズ、チタン、亜鉛、銅及び青銅の中から選ばれるのが良い。一般的に言つて鋼線に極めて薄い黄銅をめ

つきした上に单分子状多孔質の亜鉛の表層を被覆するのが好適である。

黄銅及び／又は遷移金属又はその合金のような金属又は金属合金を鋼線上に薄く、好ましくは実際的に单分子状で通常いくぶん多孔質性に被膜するには種々の方法でめつき又は被覆し得ることが認められる。例えば通電した電解質浴中に鋼線を通過させると効果的に電着できる。

鋼線にめつきするため蒸着技術を用いる事も実用的である。

鋼上に金属被覆すると一般に微視的に多孔質となり、それで鋼の表面がわずか露出していると認められる。鋼線上の金属めつきを厳密に限定して記述するのはあまり実用的では無い。最適厚みや量は銅、亜鉛又は他のめつき金属の比率、めつきする表面状態、沈着のモード、初めの酸化物層の厚み、残留応力の大きさと共にゴムの加硫系の反応性等様々な因子によつて決定されるものである。

鋼線は炭素鋼として知られ、普通鋼とか直炭素鋼とか平炭素鋼とか言う名称でも呼ばれるもの、

例えば米国鉄鋼協会グレード1070の高炭素鋼(AISI 1070)に一般に関連づけられる。かかる鋼の特許は他の合金元素量が多くないため主として炭素の存在量により決まる。この点に関しては米国金属協会(金属パーク)の金属ハンドブックを参照のこと。

黄銅は主成分がアルファ黄銅すなわち約6.2ないし7.5パーセントの銅と3.8ないし2.5パーセントの亜鉛を夫々含有するような組成の物に関連するのが一般的であり好適である。

硼酸塩と架橋性单量体はゴム及び配合剤と慣用の手順で混合され次いでこれを金属線条又は有機或いは無機纖維に施工される。前述したようにめつきした線はベンゾトリアゾール類のような保護物質で被覆してから配合ゴムを施工すると良い。かかる保護被覆剤は鋼線上の黄銅被膜中の銅と何らかの相互作用をし薬剤と銅及び／又は亜鉛との重合錯体を形成すると考えられるようなものである。この重合錯体は殆どの溶剤に不溶であり黄銅下地の環境による劣化の保護障壁として作用す

る。

この発明の実施によりゴムと金属接着力の経時特性が向上し、多くの場合に黄銅被覆鋼とゴムとの加硫複合物の初期すなわち原始接着度が向上する結果がもたらされる事が観測された。

この発明の実施態様についてさらに以下に例を示して詳しく説明するがこの発明の代表例として挙げるものであつて発明の範囲の限界を意図するものではない。特に示す場合を除き部及びパーセンテージは全て重量基準である。

#### 実施例 1

ポリイソブレンと第1表に示される材料から成る種々の配合成分とを混合して配合ゴムを調製しかかる配合ゴムを対照Xと定めた。

第 1 表

材 料 名	部 (対照X)
シス1,4-ポリイソブレンゴム	100
ステアリン酸	2
酸化亜鉛	8
劣化防止剤	0.75

カーボンプラック	60
硫 黃	4
促 進 剤	1
有機酸コバルトカルボキシレート (10~11%コバルト)	3
粘着付与樹脂／加工助剤	4
ヘキサメトキシメチルメラミン／レゾルノール	4

対照Xの配合ゴムの処方を第2表に示すように修正し得られた配合ゴムの実験標本につき夫々実験例AないしFと定めて第2表に示した。同様に実験例GとHについて第3表に示した。実験Hは添加剤の混合による相乗効果を示す例である。引き剥し力試験は一般にはTCAT法に依るのだが実験GとHではSBAT法( ASTM法)を採用しており、135°Cで最適に加硫した。

第 2 表

対照 X の処方に添加された化合物名	対照 X	実験 (phr)					
		A	B	C	D	E	F
硼 酸 鉛	—	0.94	—	—	—	—	—
メタ硼酸カルシウム	—	—	0.63	—	—	—	—
無 水 硼 砂	—	—	—	0.47	—	—	—
メタ硼酸カリウム	—	—	—	—	0.63	—	—
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (硼砂)	—	—	—	—	—	0.63	—
メタ硼酸ソーダ 4 水塩	—	—	—	—	—	—	0.63
接着力試験 (TCAT) 引き剝し力 (ニュートン)	—	—	—	—	—	—	—
I 原始値	577	594	533	565	592	533	586
II 経時値 (6 日間 / 5% NaCl 水 / 94°C)	399	497	549	531	566	569	507

第 3 表

対照 X の処方に添加された化合物名	対照 X	実験 (phr)	
		G	H
メタ硼酸ソーダ	—	0.67	0.63
りん酸トリアリル	—	—	0.63
ASTM 試験 (SBAT) 引き剝し力 (Lbs)	—	—	—
I 原始値	230	225	230
II 経時値 (10 日間 / 98% RH / 77°C)	157	198	247

但し、RH とは相対湿度を示す。

この実施例では線条補強されたゴム複合材を 135°C で最適加硫したものに就き 2 方式の引き剝し接着力試験すなわち TCAT 法と SBAT 法の試験を行なつた。 SBAT 法と称される接着力試験は ASTM 試験第 D 2229-73 番に一般的に記述された標準プロツク接着試験である。 TCAT 法とはタイアコード接着試験の事で、これも引き剝し接着力を試験するものであつて米国特許第 4095465 号中に完全な記載があるので便利である。

この発明を詳しく説明するために代表的な具体例及び詳細を示してきたが、この発明の意図及び範囲を逸脱することなく様々な変更と修正が可能であることは当業者にとつて明白なことであろう。

## 特許出願人

ザ グッドイヤー タイヤ アンド ラバー コンpany

## 代理 人

若 林

